

公開特許公報

昭53—60950

51 Int. Cl.² 識別記号 52 日本分類 庁内整理番号 43 公開 昭和53年(1978)5月31日
 C 08 L 25:06 25(1) C 318.1 7144—48
 C 08 L 53:02 25(1) C 312 7144—48 発明の数 1
 (C 08 L 25:06 審査請求 未請求
 C 08 L 53:02)

(全 9 頁)

重合体組成物

21 特 願 昭51—135419
 22 出 願 昭51(1976)11月12日
 23 発 明 者 中村政克
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1
 号 旭化成工業株式会社内

24 発 明 者 曾根富穂
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1
 号 旭化成工業株式会社内
 21 出 願 人 旭化成工業株式会社
 大阪市北区堂島浜通1丁目25番
 地ノ1

明 細 書

1. 発明の名称

重合体組成物

2. 特許の請求範囲

- (A) 一方のポリマー鎖の少なくとも35重量%が他方のポリマー鎖と実質的に同一構造を有し、かつ一方の重合体はビニル芳香族炭化水素含有量が55ないし85重量%で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体であり、他方の重合体はビニル芳香族炭化水素重合体単独か、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとの共重合体である2種の重合体を混合してなるオー成分としての重合体混合物5から50重量%と
- (B) 共役ジエンを10から60重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからブロック共重合してなるオー2成分としての熱可塑性弾

性体の5から50重量%と

(C) オー3成分としてのポリステレン樹脂45から90重量%

とを混合してなる、改善された性質を有する重合体組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は、改善された重合体組成物、特に透明性と耐衝撃性に優れたステレン系重合体組成物に関する。

ポリステレンは射出成形され、あるいは押出成形されて幾多の用途で広く使用されている周知のプラスチック材料である。

その欠陥の一つはその脆さにあり、この欠陥の改善のために幾多の方法が紹介されている。ゴム状物質と共重合し、或いはブレンドしてポリステレン樹脂の脆さ、例えば耐衝撃性を改善する方法が広く採用されている。

一般に広く使用されている高衝撃性ポリステレン樹脂は未加硫ゴムのステレン溶液を塊状重合するか、あるいは懸濁重合するか、あるいは塊状

懸濁併用方式でグラフト重合することによつて得られる。

しかしながら一般にグラフト共重合体は、一般用のポリステレン樹脂に比較して、耐衝撃性は優れるものの、ポリステレンの本来具備している美しい外観と良好な透明性が失われてしまう欠点を有している。

ポリステレンの有用な特性である良好な透明性を維持し、耐衝撃性を向上せしめる方法として、最近アニオン重合方法によるステレン系ブロック共重合体をポリステレンに添加混合する方法が知られており、アイスクリーム容器のキャップ、食肉等の食品用トレーに広く使用されている。

このステレン系ブロック共重合体はステレンのようなビニル芳香族炭化水素とブタジエンのような共役ジエンとからブロック共重合して成る熱可塑性弾性体で、通常5重量%から30重量%の含有量でポリステレン樹脂に混合されて使用されている。

しかしながらこのビニル芳香族炭化水素と共役

- 3 -

量が55ないし85重量%で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体であり、他方の重合体はビニル芳香族炭化水素重合体単独か、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとの共重合体である2種の重合体を混合してなるオー成分としての重合体混合物5から50重量%と

(B) 共役ジエンを10から60重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからブロック共重合してなるオー2成分としての熱可塑性弾性体の5から50重量%と

(C) オー3成分としてのポリステレン樹脂45から90重量%

とを混合してなる組成物から成り立っている。

本発明に用いるオー1成分としてのブロック共重合体混合物は

(I) ビニル芳香族炭化水素含有量が55ないし

- 5 -

ジエンとからなる熱可塑性弾性体と、ポリステレンとの混合組成物からなる成形品は、高衝撃性ポリステレン樹脂より透明性に優れているとは云え、その透明度は不十分で半透明と云うべきものである。

本発明の目的は、このポリステレンと、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからブロック共重合してなる熱可塑性弾性体との混合組成物の示す透明性を改良し、更に優れた透明性を有し、その他の機械的物性、例えば耐衝撃強度及び引張抗張力、曲げ弾性率等の剛性を低下せしめる事のない全く新しい組成物を提供しようとするものである。

かかる状況下で本発明者らは鋭意検討し、従来と全く異なる概念と知見に基づいて、透明で且つ耐衝撃性と剛性の優れた組成物を見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(A) 一方のポリマー鎖の少なくとも35重量%が他方のポリマー鎖と実質的に同一構造を有し、かつ一方の重合体はビニル芳香族炭化水素含有

- 4 -

85重量%の少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体と

(B) ビニル芳香族炭化水素重合体単独、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体との混合物において、

(I) のポリマー鎖の少なくとも35%が(B)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有するものである。

ここに述べたような特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体混合物は、驚くべきことに溶融状態での流動性が非常に良好であり、又後に述べるオー2成分としての熱可塑性弾性体及びオー3成分としてのステレン重合体の各々に極めて良好な相溶性を示し、均一分散して、透明性の優れた組成物を得ることができる。

ここに於て、特定の組成を有する芳香族ビニ

- 6 -

ル炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体混合物のうち(I)のポリマーは、有機リチウム化合物を触媒として、アニオン重合されたビニル芳香族炭化水素含有量が55ないし85重量%の少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体である。

ビニル芳香族炭化水素含有量が55重量%未満の場合、形態学的な相転換が生じてこの組成物の透明性は悪くなり、又オ2成分である熱可塑性弾性体あるいはオ3成分であるスチレン重合体、及びオ2成分とオ3成分の混合してなる組成物に混合しても、良好な透明性を示す組成物を得る事ができない。

また共重合体中のビニル芳香族炭化水素含有量が85重量%を超えると、特にオ2成分である熱可塑性弾性体への分散性が悪くなり不透明な組成物しか得られなくなる。

これらを重合する方法は従来公知の方法がそれぞれ利用できる。

- 7 -

明性を低下せしめる。

また、(I)のポリマー鎖の少なくとも35重量%が(II)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有することが必要である。ここで、実質的に同一構造であると云う事は、たとえばミクロ構造、分岐度、ブロック構造(ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの結合様式)等が製造条件のコントロール範囲内で同一であることを示す。

(I)のポリマー鎖で(II)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有する部分が35重量%未満の場合には、両ポリマーの相溶性が悪くなり、透明性が損なわれ、本発明の目的とする組成物を得ることができない。

(I)のポリマー鎖の少なくとも35重量%が(II)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有する混合物を製造する方法は、各種方法が採用できるが、具体的には(I)のポリマーの一部分を製造すると全く同じ方法、すなわち、触媒、モノマー、溶媒、重合条件(温度、圧力、モノマー供給速度等)を全く同じにして(II)のポリマーを製造し、

- 9 -

また、(II)のポリマーは有機リチウム化合物を触媒として、アニオン重合されたビニル芳香族炭化水素重合体単独、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体である。

ビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%未満の場合、この組成物の機械的性質が失われ腰の強さ、引張強度が低下して、オ2成分としての熱可塑性弾性体に近い性質となり、目的とする3成分からなる組成物の機械的強度を低下せしめて好ましくない。

これらを重合して得る方法も、従来知られた方法がそれぞれ利用できる。

本発明のオ1成分としてのブロック共重合体混合組成物を構成する(I)のポリマーと(II)のポリマーの重量比は、1.5以上であることが好ましい($I/II \geq 1.5$)。

これ以下の範囲では、目的とする組成物の透

- 8 -

得られた両ポリマーを溶液状またはペレット状等、従来公知の方法で混合することが出来る。最も好ましいのはアニオン重合方法によつて、まず(II)のポリマーの一部を製造し、(I)のポリマーの製造を継続しつつ、同一重合系内で同一条件下で(II)のポリマーも同時に製造する方法である。

本発明におけるビニル芳香族炭化水素とは、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等であり、特に一般的なものとしては、スチレンである。これらは一種のみならず、2種以上の混合物でもよい。

本発明における共役ジエンとは、炭素原子数が4個ないし8個の、一対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、具体的には1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-

- 10 -

ブタジエン，1,3-ペンタジエン，1,3-ヘキサジエン等であり，特に一般的なものは，1,3-ブタジエンおよびイソブレンである。これらは1種のみならず，2種以上の混合物でもよい。

このようにして得られた特定の組成を持つビニル芳香族炭化水素と共役ジエンブロック共重合体混合物の形態学的構造はビニル芳香族炭化水素ブロック部と共役ジエンブロック部との二相構造，すなわち海（マトリックス）-島（ドメイン）構造を示す。

オ1図は，本発明に用いられるオ1成分としてのビニル芳香族炭化水素（スチレン）と共役ジエン（ブタジエン）とのブロック共重合体混合物の透過型電子顕微鏡による写真である。

電子顕微鏡解析に使用するサンプルはオスミウム酸2%水溶液に浸漬し組成物中の共役ジエンブロック部を染色した後，ミクロトームによる超薄膜切片切削により得られる。

オ1図で明らかなようにドメインであるブタジエン重合体ブロック部はこまかく均一に，マトリ

- 11 -

性弾性体とオ3成分であるスチレン重合体の2成分混合系で避けられなかつた透明性の低下を防止する効果を発揮し，且つオ2成分とオ3成分の2成分混合系の優れた機械的性質，特に耐衝撃性を低下せしめる事なく維持し得る特徴を示すものである。

本発明に用いられるオ1成分としてのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体混合物の含有量は，目的とする組成物において，5から50重量%の範囲である。

本組成物におけるこのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体混合物の含有量が5重量%未満の場合，オ2成分とオ3成分との2成分混合系で発生する白化を，防止し透明性を改良する効果を発揮しない。

又，50重量%を超える範囲では，剛性と耐衝撃性に難点を生ずる。

本発明の組成物のオ2成分となる共役ジエンを高い濃度で含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジオレフィンとのブロック共重合体は，技術上知

- 13 -

ツクスであるスチレン重合体ブロック中に分散している。ドメインの粒子径は300ないし600オングストローム以下の範囲にあり，人間が感知しうる可視光線波長の下限である3800ないし4000オングストローム以下の粒径サイズである為，透明な物質として知覚される。

本発明の目的とする透明性と耐衝撃性に優れた組成物を得る為使用される，オ1成分としてのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体は，オ1図に示した如く，形態学的構造として，ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック部がマトリックスとなり，共役ジエンブロック部がドメインとなり，且つ，共役ジエンブロック部であるドメイン粒子のサイズは可視光線波長より十分に小さく互いに独立して均一に分散している必要がある。

このように特定された組成を持つビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体混合物は，そのすぐれた流動性と特異な形態学的構造を有している事が相乗して，オ2成分である熱可塑

- 12 -

られている如何なる方法によるものであつてもよい。

この熱可塑性弾性体としての性質を示すゴム状ブロック共重合体中の共役ジエン単量体は全モノマー量の少なくとも40重量%を満たすべきである。

ビニル芳香族炭化水素単量体は全モノマー量の少なくとも10重量%以上になるべきである。

このブロック共重合体中の共役ジエンブロック部はゴム状であるべきであり，ゴム状ブロック部100重量部を基準として50から100重量部の共役ジエンを含有すべきである。

ビニル芳香族炭化水素ブロックは樹脂状であり，スチレンのようなビニル芳香族化合物のホモポリマーが望ましいが，少なくともビニル芳香族炭化水素ブロック100重量部を基準として80重量部のビニル芳香族化合物のコポリマーであつてもよい。

形態学的構造としては，オ2図の熱可塑性弾性体の透過型電子顕微鏡による写真に示した如く共

- 14 -

役ジオレフィン部はマトリックスとなり、ビニル芳香族炭化水素ブロック部はドメインとなつていべきである。

このような熱可塑性弾性体であるブロック共重合体は既知の方法によつて作ることができる。

一般に最もよく知られ実際に工業化されている方法は、有機リチウム触媒を用いる溶液重合による方法であり、その製造方法に関しては、日本特許出願公告昭36-19286、昭43-17979等に記載されているものにより代表される。

このような方法を用いて1個の分子内にビニル芳香族炭化水素のブロックを2個以上含有し、該ブロックの間に共役ジエン、単独または共重合したブロックを1個以上含有している部分が必ず存在する、全体が3個以上のブロックより成る共重合体である。

ここにおいて使用される共役ジエンは、炭素数4個から8個までの1対の共役二重結合を有する直鎖状および分枝鎖の共役ジエン脂肪族炭化水素であり、例えば1-3ブタジエン、2メチル1-

-15-

ン-ポリブタジエン-ポリスチレン等である。

このような熱可塑性弾性体である共役ジエンを10から60重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体は、本組成物における含有量は5から50重量%の範囲であるべきである。

該熱可塑性弾性体の目的組成物における含有量が5重量%に満たない場合は、目的組成物の耐衝撃性、引裂強度は低く本発明の目的であるスチレン重合体の脆さを改善する事が達成しえない。一方、該熱可塑性弾性体の含有量が50重量%を超えると、目的組成物の剛性、例えば引張抗張力、曲げ弾性率等が著しく低下し、ポリスチレン樹脂の優れた特性である高い剛性を著しく阻害してしまふ。

望ましくは、該熱可塑性弾性体の本組成物における含有量は、10重量%から30重量%である。

本発明に用いられるオ3成分としてのスチレン重合体は、一般的に市販され入手可能な一般用ポリスチレンであり、製造方法、重合度、分子量分

-17-

3ブタジエン(イソブレン)、2-3ジメチル1-3ブタジエン、1-3ペンタジエン、1-3ヘキサジエン等があげられる。

ビニル芳香族炭化水素としては、例へばスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-terlブチルスチレン、1-3ジメチルスチレン、αメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等で、特に一般的なものとしてはスチレンがあげられる。

これらは1種のみならず2種以上の混合物として用いても良い。

本発明にて対象とするこのようなブロック共重合体はビニル芳香族炭化水素を10重量%から60重量%まで含有するものであり、好ましくは25重量%より50重量%まで含有するものである。

このようなブロック共重合体では、ブタジエン-スチレンブロック共重合体が最も知られており実用化もなされている。

その構造は、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンおよびポリブタジエン-ポリスチレ

-16-

布、分枝等に特定の制限を加えるものではない。また本発明は、スチレンと共重合しうるモノマーとスチレンとの共重合体に対しても応用可能である。

ポリスチレン重合体の本組成物における含有量は45から90重量%の範囲にあるべきである。

ポリスチレン重合体の本組成物における含有量が45重量%未満であると、ポリスチレン重合体の特長である高い剛性が著しく阻害され、柔らかい組成物しか得られなくなる。

又、ポリスチレン含有量が本組成物において90重量%を超える場合は、脆い組成物しか得られず、本発明の目的を達成する事が出来なくなる。

本発明に用いられる各々のポリマーの混合は、既に知られている如何なる方法に従つても良く特に限定されるものではない。

例えば、通常広く使用されるブレンダー、或いはミキサーで各々のポリマーのペレットを同時に混合した後、通常広く使用される押出機のホッパーに入れてシート、フィルム、チューブ等の目的

-18-

の製品に合せて押出す事は可能であり、又射出成形機のホッパーに投入して所望の成形品形状にする事も可能である。

この場合の押出機の設定温度は130℃から300℃の範囲であり、好ましくは160℃から220℃である。

又別の混練方法としてロールによる混練も可能である。この場合の混練温度は110℃から250℃の範囲で、好ましくは130℃から200℃の範囲である。

各々のポリマーの混合順序についても特に制限されるものではなく、3成分同時に混合する事も可能で、本発明の目的とする組成物を得るについて障害とはならない。

本発明の混合組成物には、この種の化合物に於いて通常含まれる他の成分を含有する事もできる。例えば酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、架橋剤、顔料、染料、充填剤などが、これら混合組成物に含ませることができる。

本発明の組成物の性質は各種成分の比を変える

-19-

ジエンブロック部含有量の変化は、目的組成物の機械的物性に大きな影響を与えず、透明性に若干の影響を与える。すなわちブロック共重合体中の共役ジエンブロック部の含有量が多量に過ぎても、又少量に過ぎても目的組成物の透明性を低下せしめ、従つて適度な共役ジエンブロック含有量のブロック共重合体混合物を用いる必要があり、望ましくはその含有量は5から40重量%であり、更に望ましくは10から30重量%である。

本発明による組成物の透明性はJIS-K-6718の測定法によるHAZE値(但し、テストピースは圧縮成形された1.0mmシート)で表わされ、又、組成物の透明性は、組成物の形態学的分子構造、例えば透過型電子顕微鏡による写真からも類推する事が出来る。

オ3図はアイスクリーム等の冷凍容器のキャップ、食肉等の食品用トレイに広く使用できるポリスチレン重合体と熱可塑性弾性体であるスチレンとブタジエンのB-A-B-A型のブロック共重合体との混合物から得られたシートの透過型電子

-20-

ことによつて変える事ができる。

ゴム含有量の増加は一般には組成物の耐衝撃強度、引張伸張率を改善する。特にオ2成分の熱可塑性弾性体の目的組成物中の含有量を増加せしめる事により、或いは熱可塑性弾性体中のゴムブロック部の含有量が多い熱可塑性弾性体を使用する事により目的組成物の耐衝撃強度、引張伸張率を支配的に改善する傾向がある。

目的組成物の剛性、例えば引張抗張力、曲げ弾性率はオ3成分であるスチレン重合体の含有量に支配的に影響され、スチレン重合体の含有量を増加せしめると組成物の剛性は改善される。

オ1成分であるビニル芳香族と共役ジエンとのブロック共重合体混合物の目的組成物中の含有量を増加せしめると、目的組成物の透明性のみを選択的に改善する効果があり、目的組成物の耐衝撃性、剛性の変化にほとんど寄与しない事は注目すべき事である。

オ1成分であるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体混合物中の共役

-20-

顕微鏡写真である。

すなわち本発明の組成物のオ2成分としての熱可塑性弾性体であるビニル芳香族炭化水素とオ3成分であるスチレン重合体との2成分系混合物に相当する。用いられている熱可塑性弾性体中のブタジエンブロック部の含有量は60重量%、2成分混合物中の熱可塑性弾性体の混合量は20重量%である。尚上記において、Aはスチレンを主体とする重合体ブロックを示し、Bはブタジエンを主体とする重合体ブロックを示す。

この2成分系混合組成物からなるシートのHAZE値は40%と半透明であり、ASTM-D1709の試験法によるダート衝撃値(但しテストピースは、Tダイ式押出機でシーティングされた0.3mm厚みの押出シート)は40kg-cmと優れた耐衝撃強度を有する。

オ3図の電子顕微鏡写真で示されている黒い部分はブタジエン重合体ブロック部分に相当し、このブタジエン重合体ブロック部が白色部分であるスチレン重合体の集合体を取囲む如く網目状に分

-22-

散している状況が観られる。ブタジエン重合体ブロック部に取り囲まれた白色部のスチレンの集合体は巨大な大きさを示しており、写真中10000オングストロームすなわち1μ以上のスチレン重合体の集合体の存在が見られる。

人間が感知しうる可視光線波長の上限である7600から8000オングストロームをはるかに越えたスチレン重合体集合体のサイズであり、ブタジエン重合体の屈折率とスチレン重合体の屈折率差から、該2成分系組成物からなるシートは半透明性を示す事が、うかがえる。又、該2成分系組成物は、その中に含まれるブタジエンブロック部が網目構造を形成している事から、耐衝撃性に優れる事も、才3図の写真より理解する事が出来る。

才4図は、本発明による組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

才1成分であるブロック共重合体混合物は、スチレンとブタジエンからなるB-A-B-A型ブロックとA型ブロックの混合でなるブロック共重

- 23 -

くなつた事と符号し、一万、耐衝撃強度、すなわちダート衝撃強度が低下していない事は、才3図と同様な網目構造を示している事と符合している。

以下に実施例を示すが、これらは本発明をさらに詳細に説明するものであり、本発明を限定するものではない。

実施例1

本発明の組成物の才1成分であるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体混合物を次の方法で重合製した。

n-ヘキサン中、n-ブチルリチウムを触媒として、B-A-B-A型およびA型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体とスチレン重合体を同時に重合した。

まず攪拌機付反応器に、1,3-ブタジエンを含むn-ヘキサン溶液を注入した。次にn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液を加え、攪拌しながら重合した。

該単量体の重合が実質的に完了した後、スチレンを含む、n-ヘキサン溶液を添加し重合した。

- 25 -

合体混合物であり、該共重合体混合物中のスチレン含有量は80重量%、又目的組成物における混合量は10重量%である。

才2成分である熱可塑性弾性体はブタジエンブロック部を60重量%含有するスチレンとブタジエンのB-A-B-A型ブロック共重合体であり、目的組成物における含有量は20重量%である。残り70重量%はスチレン重合体である。この3成分系混合物からなるシートのHAZ値は20%であり、ダート衝撃強度は60kg-cmである。

才4図で示されている通り、黒色部でブタジエンブロック部は才3図で示されていると同様な網目構造を示しているが、才3図と異つて網目がかなり小さくなつており、網目の大きさは可視光線波長の上限の7600から8000オングストローム以下のサイズになつている。

かくして、才3図に示した2成分系混合組成物に対して、才4図に示した本発明による3成分混合組成物の透明性が優れている。すなわちHAZ値が小さい事は、網目構造の網目サイズが小さ

- 24 -

更に該単量体の重合が実質的に完了した後、1,3-ブタジエンを含むn-ヘキサン溶液を添加し重合を続けA-B-A型完全ブロック共重合体を含有するn-ヘキサン溶液を得た。

上記、A-B-A型完全ブロック共重合体のn-ヘキサン溶液を失活させずにそのまま才2段目重合に用いた。すなわち、該A-B-A型完全ブロック共重合体のn-ヘキサン溶液に、スチレンを含むn-ヘキサン溶液と、活性リチウム化合物を有するn-ヘキサン溶液を加え、攪拌しつつ重合した。スチレンが重合した後、得られた共重合体分散液に重合停止剤としてメタノール及び抗酸化剤を添加した。沈降した微粉状沈澱物を減圧乾燥し、ペレタイザーでペレット化した。

得られたスチレン-ブタジエンブロック共重合体混合物は、一方のポリマー鎖は、80重量%が他方のポリマー鎖と同一構造を有しており、かつ70重量%のスチレン重合体ブロックを有しているスチレン-ブタジエンの共重合体であり、他方のポリマーはスチレン単独重合体である2種の重

- 26 -

合体の混合物であつた。又混合物中のスチレン重合体の含有量は80重量%であつた。

該スチレン-ブタジエン共重合体混合物をオ1成分とし、ブタジエンブロック部を60重量%を含有するA-B-A-B型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体をオ2成分とし、スチレン重合体を種々の混合比で得られた組成物の物性値をオ1表の実験番号1~7に示す。

HAZE値はJIS-K-6718の試験法、又、ダート衝撃値はASTM-D-1709の試験方法によるものであり、又、テストピースは65 ϕ Tダイシット押出装置による0.3mm厚みシートを用いた。

アイソット衝撃強度はJIS-K-6871の試験法により、曲げ弾性率はASTM-D-790の試験法によるものであり、テストピースはいずれも、ロール練り後、圧縮成形した3mm厚シートを用いた。

比較例1

オ1表の実験番号8, 9, 10に、オ1成分で

あるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体混合物、オ2成分である熱可塑性弾性体、オ3成分のスチレン重合体の各々単体の物性値を示す。

比較例2

熱可塑性弾性体とスチレン重合体の2成分系からなる組成物の物性値をオ1表の実験番号11に示す。

- 28 -

- 27 -

オ 1 表

| 例 番 号 | 実 験 番 号 | ポ リ マ ー の 内 容 | | | | | | | | | ポリマー配合 (重量%) | 物 性 | | | |
|------------------|------------------|---------------|----------------------|----------------|----------------------|---------------------------|----------------|------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------|-------|
| | | オ 1 成 分 | | | | オ 2 成 分 | | | オ3成分 | H A Z E 値 | | ダート 衝撃 強度 | アイン ツト 衝撃 強度 | 曲げ弾性 率 | |
| | | 重合体 (Ⅰ) | | 重合体 (Ⅱ) | | 全ステ レン含 有量 (重量%) | 共重合体 | 重合体の 構造 | 共役ジ エン含 有量 (重量%) | | | | | | ポリマー |
| | | 重合体の 構造 | ステレン 含有量 (重量%) | 重合 体の 構造 | ステレン 含有量 (重量%) | | | | | | | | | | |
| | | | オ1 成分 | オ2 成分 | オ3 成分 | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 実 施 例 I | 1 | B-A-B-A | 70 | A | 100 | 80 | スチレン- ブタジエン | B-A-B-A | 60 | ポリスチレ ン | 10-10-80 | 10 | 2 | 1.5 | 28000 |
| | 2 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 15-10-75 | 7 | 3 | 1.8 | 26000 |
| | 3 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 15-15-70 | 13 | 40 | 2.8 | 24000 |
| | 4 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 30-10-60 | 4 | 9 | 2.4 | 22000 |
| | 5 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 10-20-70 | 20 | 60 | 3.5 | 18500 |
| | 6 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 20-20-60 | 15 | 破断 せず | 4.0 | 15500 |
| | 7 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 20-30-50 | 20 | 破断 せず | 8 | 8000 |
| 比 較 例 I | 8 | " | " | " | " | " | - | - | - | - | 100 | 3 | 6 | 2 | 18000 |
| | 9 | - | - | - | - | - | スチレン- ブタジエン | B-A-B-A | 60 | - | 100 | 3 | 破断 せず | 破断 せず | 100 |
| | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | ポリスチレ ン | 100 | 3 | 1以下 | 1.1 | 32000 |
| 比 較 例 | 11 | - | - | - | - | - | スチレン- ブタジエン | B-A-B-A | 60 | " | 20-80 | 40 | 40 | 3.0 | 22000 |

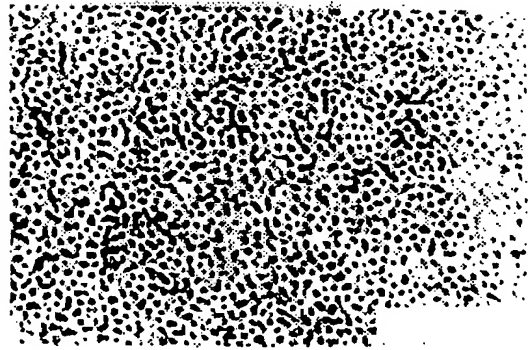
- 29 -

4. 図面の簡単な説明

才1図はステレンとブタジエンとのブロック共重合体混合物の透過型電子顕微鏡写真，才2図はステレンとブタジエンとをブロック共重合してなる熱可塑性弾性体の透過型電子顕微鏡写真，才3図はポリステレンと熱可塑性弾性体とを混合してなる組成物の透過型電子顕微鏡写真，才4図は本発明による組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

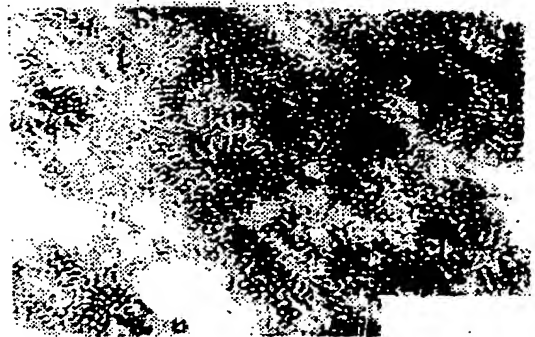
特許出願人 旭化成工業株式会社

第 1 図



倍率 25,000

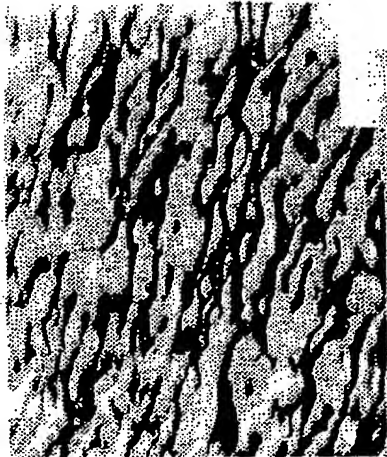
第 2 図



倍率 25,000

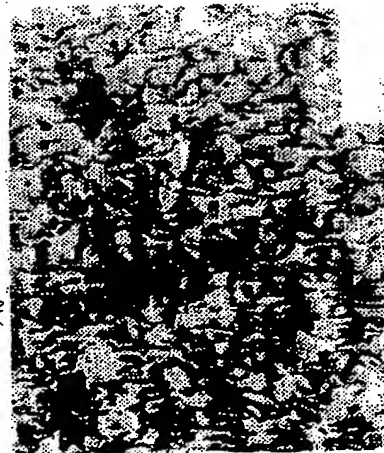
- 30 -

第 3 図



倍率 25,000

第 4 図



倍率 25,000

昭 54 9.25 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和51年特許願第135419号(特開昭
53-60950号 昭和53年5月31日
発行公開特許公報 53-610 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

| Int. Cl. ⁸ | 日本分類 |
|---|-----------|
| C08L 25/06 C08L 53/02 (C08L 25/06 C08L 53/02) | 250C318.1 |

手 続 補 正 書

昭和54年5月23日

特許庁長官 森 谷 善 二 殿

1. 事件の表示 昭和51年特許願第 135419 号

2. 発明の名称

重合体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 住居表示法により表示変更

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(008) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮 崎



4. 補正の対象

明細書「特許請求の範囲」と「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1)明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2)同、第5頁第11行「共役ジエンを」を「ビニル芳香族炭
化水素を」と訂正する。

(3)同、第17頁第2行「共役ジエンを」を「ビニル芳香族炭
化水素を」と訂正する。

特許請求の範囲

- (A) 一方のポリマー鎖の少なくとも35重量%が他
方のポリマー鎖と実質的に同一構造を有し、か
つ一方の重合体はビニル芳香族炭化水素含有量
が55ないし85重量%で、少なくとも1個以上の
ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジ
エン重合体ブロックからなる共重合体であり、
他方の重合体はビニル芳香族炭化水素重合体単
独か、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75
重量%以上で、少なくとも1個以上のビニル芳
香族炭化水素重合ブロックと共役ジエン重合体
ブロックとの共重合体である2種の重合体を混
合してなるオ一成分としての重合体混合物5か
ら50重量%と
- (B) ビニル芳香族炭化水素を10から60重量%含有
する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とから
ブロック共重合してなるオ二成分としての熱可
塑性弾性体の5から50重量%と
- (C) オ三成分としてのポリステレン樹脂45から90
重量%

とを混合してなる、改善された性質を有する重合
体組成物